

# FLUORINATED AROMATIC POLYAMIDE AND POLYIMIDE

**Publication number:** JP1261422

**Publication date:** 1989-10-18

**Inventor:** MARUYAMA YUTAKA; KOMORIYA HARUHIKO;  
TSUTSUMI KENTARO

**Applicant:** CENTRAL GLASS CO LTD

**Classification:**

- **international:** C08G69/32; C08G73/10; C08G69/00; C08G73/00;  
(IPC1-7): C08G69/32; C08G73/10

- **european:**

**Application number:** JP19880089308 19880413

**Priority number(s):** JP19880089308 19880413

[Report a data error here](#)

## Abstract of JP1261422

**PURPOSE:** To lower dielectric coefficient and refractive index and to improve transparency, moisture resistance, weatherability heat resistance, etc., by incorporating a specified repeating unit.

**CONSTITUTION:** The title polyamide having repeating units of formula II (wherein R<sub>2</sub> is a tetravalent org. group; R<sub>3</sub> is H or a monovalent org. group; -NH- is located at the m- or p-position to an arom. ether linkage -O-) is obtd. by reacting a fluorinated diamine (A) of formula I (wherein R<sub>f</sub> is a lower perfluoroalkyl; -NH<sub>2</sub> is located at the m- or p-position to an arom. ether linkage -O-) {e.g., 2,2-bis[4-(2-trifluoromethyl-4-aminophenoxy)-phenyl]hexafluoropropane} with about 1mole of a tetracarboxylic acid deriv. (e.g., pyromellitic anhydride) based on 1mole of the component A. Then, this polyamide is heated at 200-500 deg.C to obtain a fluorinated arom. polyimide of formula III (wherein formula IV is located at the m- or p-position to an arom. ether linkage -O-).

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

平1-261422

⑫ Int. Cl.

C 08 G 73/10  
69/32  
73/10

識別記号

1 0 1  
N S T  
N T F

庁内整理番号

7038-4 J  
8830-4 J

⑬ 公開 平成1年(1989)10月18日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 含フッ素芳香族ポリアミドおよびポリイミド

⑮ 特願 昭63-89308

⑯ 出願 昭63(1988)4月13日

⑰ 発明者 丸山 裕 埼玉県上福岡市南台1-6-8

⑰ 発明者 小森谷 治彦 埼玉県上福岡市南台1-6-8

⑰ 発明者 堤 懿太郎 埼玉県川越市藤間75-6

⑰ 出願人 セントラル硝子株式会社 山口県宇部市大字沖宇部5253番地

⑰ 代理人 弁理士 坂本 栄一

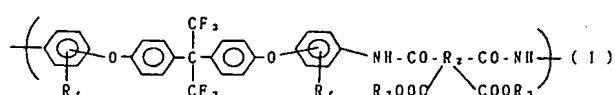
明細書

1. 発明の名称

含フッ素芳香族ポリアミドおよびポリイミド

2. 特許請求の範囲

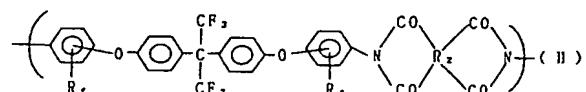
1. 一般式 (I)



(式 (I)) 中、R<sub>1</sub> は低級バーフルオロアルキル基、R<sub>2</sub> は4価の有機基、R<sub>3</sub> は水素あるいは1価の有機基、-NH- は芳香族エーテル結合-O- に対して、m-あるいはp-の位置にある。)

で表わされるくり返し単位を有する含フッ素芳香族ポリアミド。

2. 一般式 (II)



(式 (II)) 中、R<sub>1</sub> は低級バーフルオロアルキル基、R<sub>2</sub> は4価の有機基、-NH- は芳香族エーテル結合-O- に対して、m-あるいはp-の位置にある。)

で表わされるくり返し単位を有する含フッ素芳香族ポリイミド。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、誘電率の低さ、透明性など種々の優れた特性を有する新規な含フッ素芳香族ポリアミド、含フッ素ポリイミドに関する。

[従来の技術]

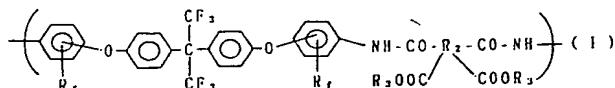
従来、ポリイミド系樹脂は、その優れた耐熱性、耐候性と強度によって、集積回路電子の封止材料、多層配線の層間絶縁膜、プリント配線

のフィルム状基板、太陽電池の保護膜など多方面の高機能材料として用いられて来た。しかしながら、これら従来のポリイミド系樹脂は、吸湿率、透湿率が大きく、また吸湿による接着性の低下が起こるため、上記のような封止材料や層間絶縁膜、プリント配線の基板などに使用した際に、長期の安定性、信頼性に欠けると言う問題があった。また、従来のポリイミド系樹脂は強い褐色の着色が有るため、太陽電池の保護膜などの透明性を求める用途など、光学的な用途には問題があった。更に近年、より誘電率の低いポリアミド樹脂やより屈折率の低いポリイミド樹脂など、益々高い機能が要求されるようになってきている。

しかしながら、従来のフッ素を含有していない  
いポリイミド系樹脂では、これらの要求を満足  
することができない。

### (本発明が解決しようとする問題点)

本発明は、より高い機能、たとえば、優れた防湿性、耐候性、耐熱性、透明性、更にはより

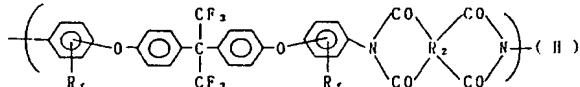


(式(1)中、 $R_1$ は低級パーグルオロアルキル基、 $R_2$ は4価の有機基、 $R_3$ は水素あるいは1価の有機基、 $-NH-$ は芳香族エーテル結合 $-O-$ に対して、 $m$ -あるいは $p$ -の位置にある。)

で表わされる新規含フッ素ポリアミド樹脂を前躯体とし、これを加熱などの処理をすることにより製造する。

本発明の一般式(1)で示される新規含フッ素ポリアミド樹脂は、以下に記述する方法によつて製造する。

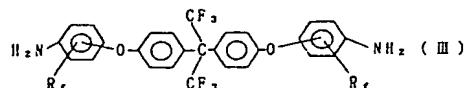
本発明のポリアミドは、通常下記の一般式  
(Ⅲ) で表される含フッ素ジアミンとテトラカルボン酸誘導体との反応によって製造される。



(式(II)中、R<sub>1</sub>は低級バーフルオロアルキル基、R<sub>2</sub>は4価の有機基、-N<は芳香族エーテル結合-O-に対して、m-あるいはp-の位置にある。)

で表わされるくり返し単位を有する含フッ素  
芳香族ポリイミド樹脂を見い出し、本発明を完  
成せざるに至った。

本発明の一般式（Ⅱ）で示される新規含フッ素ポリイミド樹脂は、一般式（Ⅰ）



(式中、R<sub>1</sub>は低級バーフルオロアルキル基、-NII<sub>2</sub>は芳香族エーテル結合に対して、m-あるいはo-の位置にある。)

本発明に使用できる含フッ素ジアミンとしては、一般式(Ⅲ)で表されるものの内、R<sub>1</sub>として炭素数1～10のものが好ましく、例えば2,2-ビス[4-(2-トリフルオロメチル-4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス[4-(3-トリフルオロメチル-5-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス[4-(3-トリフルオロメチル-4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス[4-(2-ヘプタフルオロプロピル-5-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス[4-(2-ヘプタフルオロプロピル-5-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス[4-(4-ヘプタフルオロプロピル-5-アミノフェノキシ)フ

特開平1-261422(3)

エニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス[4-(2-ノナフルオロブチル-5-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス[4-(4-ノナフルオロブチル-5-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパンなどがあるが、その他のものでも使用することができる。

また、本発明に使用できるテトラカルボン酸誘導体としては、ピロメリット酸、3,3',4,4'-テトラカルボキシビフェニル、2,3,3',4'-テトラカルボキシビフェニルエーテル、2,3,3',4'-テトラカルボキシビフェニルエーテル、3,3',4,4'-テトラカルボキシベンゾフェノン、2,3,3',4'-テトラカルボキシベンゾフェノン、2,3,6,7-テトラカルボキシナフタレン、1,4,5,7-テトラカルボキシナフタレン、1,2,5,6-テトラカルボキシジフェニルメタン、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン、2,2-

-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、3,3',4,4'-テトラカルボキシジフェニルスルホン、1,2,7,8-テトラカルボキシペリレン、2,2-ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパンなどの芳香族テトラカルボン酸、またはこれらの酸二無水物、低級アルコールとの部分的なエステル化物などである。

本発明において、前記一般式(Ⅲ)で表されるジアミンとテトラカルボン酸誘導体との反応における配合割合は、ジアミン1モルに対して、テトラカルボン酸誘導体1モルの場合に最も高い分子量のポリアミド樹脂が得られる。ジアミンかまたは、テトラカルボン酸誘導体のいずれかが多い場合は、得られるポリアミド樹脂の分子量はより低くなる。

反応条件は、各原料を溶融状態で反応させてもよいが、通常は、N,N-ジメチルホルムアミ

ド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、ピリジンなどの有機溶媒中で反応させる。反応溶媒は唯一でも、2種類以上を混合して用いてもよい。また、高分子量の樹脂を得るために溶媒を高度に脱水することが好ましい。

反応温度としては、テトラカルボン酸誘導体として酸無水物を用いる場合は-20~50℃程度が好ましく、フリーのカルボン酸やエステル化合物を用いる場合は、40~200℃の温度範囲が望ましい。

以上のような方法でポリアミド樹脂を得ることができるが、核樹脂は、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ピリジン、酢酸エチル、シクロヘキサン等の溶媒に室温で容易に溶解するので、溶液の状態で種々の物体に塗布、乾燥させて使用することができ、またフィルム・繊維などに

も加工した後、使用することができる。

その他、粉体の形でも粉体塗装等の目的で使用できる。

上記ポリアミド樹脂は、通常200~500℃の温度で加热することにより閉環反応がおこり、ポリイミド樹脂を得ることができるので、ポリアミド樹脂を上に述べたような形状に処理した後、加热してポリイミド樹脂にすることができ、またポリイミド樹脂自体でも加热、圧縮などにより成形可能である。

また、ポリアミド樹脂をピリジンと無水酢酸の混合溶媒中で化学的に脱水閉環反応させて、ポリイミド樹脂とすることもできる。

#### (実施例)

次に、本発明を実施例を示して、更に具体的に説明する。

また、以下の実施例、比較例によって得られたポリアミド樹脂およびポリイミド樹脂の種々の物性を第1表に、構造を第2表、第3表に示す。

特開平1-261422(4)

ただし、本発明は以下の実施例により限定されるものではない。

## (実施例-1)

容量300mℓのフラスコに、2,2-ビス[4-(2-トリフルオロメチル-4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン(32.7g)を振り、ジメチルアセトアミド(200mℓ)を加えて溶解した。溶液を搅拌しながら、無水ピロメリット酸(10.9g)を少しづつ加え、約20分で投入を完了した。次に12~15℃で1時間、20~25℃で3時間搅拌反応させた。反応終了後、溶液を2ℓのイオン交換水中に投入し、ポリアミド42.7gを得た。得られたポリアミドのジメチルアセトアミド中、30℃における固有粘度は1.03dL/gであった。

ポリアミドを20%ジメチルアセトアミド溶液にし、ガラス板上にキャストして厚さ100μmのフィルムを作成した。このフィルムを300℃で3時間熱処理し、淡黄色透明なポリイミドフィルムを作った。

熱処理して、無色透明なポリイミドフィルムを得た。

## (実施例-4)

(実施例-1)と同じ方法で、2,2-ビス[4-(2-トリフルオロメチル-4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン(32.7g)と3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(14.7g)を反応させ、ポリアミドを合成した。得られたポリアミドの固有粘度は1.10dL/gであった。

(実施例-1)と同じ方法で、ポリアミドのフィルムを作成し、熱処理して、淡黄色透明なポリイミドフィルムを得た。

## (実施例-5)

(実施例-1)と同じ方法で、2,2-ビス[4-(3-トリフルオロメチル-5-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン(32.7g)と無水ピロメリット酸(10.9g)とを反応させ、ポリアミドを合成した。得られたポリアミドの固有粘度は1.10dL/gであった。

## (実施例-2)

(実施例-1)と同じ方法で、2,2-ビス[4-(2-トリフルオロメチル-4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン(32.7g)と2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物(22.2g)を反応させ、ポリアミドを合成した。得られたポリアミドの固有粘度は0.75dL/gであった。

(実施例-1)と同じ方法で、ポリアミドのフィルムを作成し、300℃で3時間熱処理して、無色透明なポリイミドフィルムを得た。

## (実施例-3)

(実施例-1)と同じ方法で、2,2-ビス[4-(2-トリフルオロメチル-4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン(32.7g)と3,3',4,4'-テトラカルボキシベンゾフェノン二無水物(16.1g)とを反応させ、ポリアミドを合成した。得られたポリアミドの固有粘度は0.78dL/gであった。(実施例-1)と同じ方法で、ポリアミドのフィルムを作成し、

(実施例-1)と同じ方法で、ポリアミドのフィルムを作成し、熱処理して、淡黄色透明なポリイミドフィルムを得た。

## (実施例-6)

(実施例-1)と同じ方法で、2,2-ビス[4-(3-トリフルオロメチル-5-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン(32.7g)と3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(14.7g)とを反応させ、ポリアミドを合成した。得られたポリアミドの固有粘度は1.24dL/gであった。

(実施例-1)と同じ方法でポリアミドのフィルムを作成し、熱処理して、淡黄色透明なポリイミドフィルムを得た。

## (実施例-7)

(実施例-1)と同じ方法で、2,2-ビス[4-(3-トリフルオロメチル-4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン(32.7g)と無水ピロメリット酸(10.9g)とを反応させ、ポリアミドを合成した。得られたポリ

特開平1-261422(5)

アミド酸の固有粘度は0.94dL/gであった。

(実施例-1)と同じ方法でポリアミドのフィルムを作成し、熱処理して、淡黄色透明なポリイミドフィルムを得た。

## (実施例-8)

(実施例-1)と同じ方法で、2,2-ビス[4-(3-トリフルオロメチル-4-アミノフェニキシ)フェニル]ヘキサフルオロブロバン(32.7g)と3,3',4,4'-ビスフェニルテトラカルボン酸二無水物(14.7g)とを反応させ、ポリアミドを合成した。得られたポリアミドの固有粘度は0.99dL/gであった。

(実施例-1)と同じ方法でポリアミドのフィルムを作成し、熱処理して、淡黄色透明なポリイミドフィルムを得た。

## (比較例-1)

(実施例-1)と同じ方法で4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(10.0g)と無水ビロメリット酸(10.9g)とを反応させ、ポリアミドを合成した。得られたポリアミドの固有粘度は1.52dL

/gであった。

(実施例-1)と同じ方法で、ポリアミドのフィルムを作成し、熱処理して淡褐色透明なポリイミドフィルムを得た。

(以下余白)

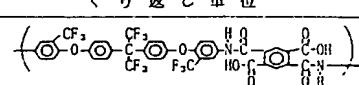
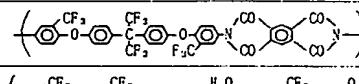
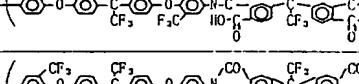
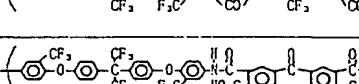
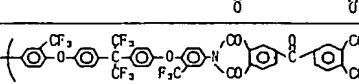
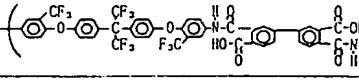
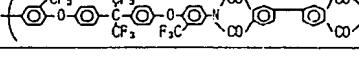


第 1 表

| 性 質<br>実施例 | 物 質 性   |                    | 誘電率<br>d<br>10%減量<br>温度<br>Td (°C) | 吸水率<br>d<br>(%) | 体積抵抗率<br>(Ω · cm)    |
|------------|---------|--------------------|------------------------------------|-----------------|----------------------|
|            | Tg (°C) | ガラス転移温度<br>Td (°C) |                                    |                 |                      |
| - 1        | 253     | 400                | 2.7 / 0.15                         | 0.25            | $2.9 \times 10^{11}$ |
| - 2        | 240     | 415                | 2.7 / 0.37                         | 0.29            | $2.7 \times 10^{11}$ |
| - 3        | 261     | 410                | 2.5 / 0.30                         | 0.30            | $2.5 \times 10^{11}$ |
| - 4        | 270     | 435                | 2.4 / 0.43                         | 0.28            | $2.9 \times 10^{11}$ |
| - 5        | 258     | 400                | 2.5 / 0.46                         | 0.25            | $2.3 \times 10^{11}$ |
| - 6        | 260     | 418                | 2.5 / 0.25                         | 0.26            | $1.4 \times 10^{11}$ |
| - 7        | 251     | 450                | 2.7 / 0.26                         | 0.24            | $0.9 \times 10^{11}$ |
| - 8        | 273     | 453                | 2.7 / 0.26                         | 0.24            | $1.3 \times 10^{11}$ |
| 比較例-1      | --      | 564                | 3.5 / 0.28                         | 2.9             | $1.0 \times 10^{11}$ |

- 注 1) TMAで測定  
2) 50Hz ~ 10KHzで測定  
3) ASTM D590-77法

第 2 表

|      | 生成物   | くり返し単位  |
|------|-------|---|
| 実施例1 | ポリアミド |  |
|      | ポリイミド |  |
| 実施例2 | ポリアミド |  |
|      | ポリイミド |  |
| 実施例3 | ポリアミド |  |
|      | ポリイミド |  |
| 実施例4 | ポリアミド |  |
|      | ポリイミド |  |

特開平1-261422(6)

## 【発明の効果】

本発明により得られたポリアミドおよびポリイミド樹脂は、導電率、屈折率などが非常に低く、集積回路素子の封止材料、多層配線の層間絶縁膜、太陽電池の保護膜等、電子材料の絶縁被膜・保護膜として、優れた物性を有する。

特許出願人 セントラル硝子株式会社  
代理人 弁理士 坂本栄



| 第3表  |       |        |
|------|-------|--------|
|      | 生成物   | くり返し単位 |
| 実施例5 | ポリアミド | ()     |
|      | ポリイミド | ()     |
| 実施例6 | ポリアミド | ()     |
|      | ポリイミド | ()     |
| 実施例7 | ポリアミド | ()     |
|      | ポリイミド | ()     |
| 比較例8 | ポリアミド | ()     |
|      | ポリイミド | ()     |
| 比較例9 | ポリイミド | ()     |